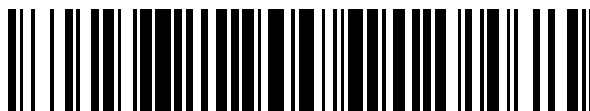


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 881**

51 Int. Cl.:  
**B01J 13/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02782944 .9**  
96 Fecha de presentación: **17.10.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1438126**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de microcápsulas**

30 Prioridad:  
**25.10.2001 EP 01811044**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.08.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:  
**HUNT, Ann y**  
**O'NEIL, Robert, Montgomery**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 385 881 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de microcápsulas

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la encapsulación de material de núcleo sustancialmente insoluble en agua mediante la condensación de precondensados de melamina-formaldehído y/o sus éteres metílicos en agua, en la que está dispersado el material de núcleo. El procedimiento es particularmente adecuado para, pero no se limita a, la preparación de microcápsulas para el uso en papel copiator libre de carbono.

10 El papel copiator piezosensible, también conocido como papel copiator libre de carbono, es muy conocido y se usa ampliamente en la producción de formularios comerciales. Un conjunto de formulario comercial comprende una hoja superior (habitualmente denominada hoja CB) revestida en su superficie inferior con microcápsulas que contienen una solución en un disolvente oleoso de uno o más formadores de color (material cromogénico) y una hoja inferior (habitualmente denominada hoja CF) revestida en su superficie superior con una composición reveladora de color. Para generar más de una copia, se usan hojas intermedias (habitualmente denominadas hojas CFB), cada una de las cuales está revestida en su superficie inferior con microcápsulas y en su superficie superior con una composición reveladora de color. La presión ejercida sobre las hojas mediante escritura o impresión rompe las microcápsulas, transfiriendo la solución que contiene formador de color al revelador de color. Se produce una reacción química que revela el color del material cromogénico formando de ese modo la imagen copiada.

20 Un tipo adicional de papel copiator piezosensible, habitualmente conocido como papel autónomo, comprende microcápsulas y un revelador del color revestidos sobre la misma superficie de una hoja. La escritura o la impresión sobre una hoja situada por encima de la hoja autónoma rompe las microcápsulas, liberando la solución de formadores de color, que a continuación reaccionan con el revelador de color sobre la hoja para producir una imagen.

US 4.100.103 divulga un procedimiento para la preparación de microcápsulas mediante la condensación de melamina-formaldehído o metilol metilado-melamina en presencia de diversos copolímeros de anhídrido maleico o poli(ácido acrílico).

25 US 4.233.178 divulga un procedimiento para la preparación de microcápsulas mediante la condensación de un precondensado de melamina-formaldehído en presencia de un copolímero de estireno-anhídrido maleico.

US 4.409.156 divulga un procedimiento para la preparación de microcápsulas mediante la condensación de prepolímero de melamina-formaldehído en presencia de un polímero de ácido estirenosulfónico o un copolímero que contiene ácido estirenosulfónico.

30 US 4.406.816 divulga un procedimiento para la preparación de microcápsulas mediante la condensación de precondensados de melamina-formaldehído y/o sus éteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en presencia de un homopolímero o copolímero que posee grupos ácido sulfónico.

35 En GB-A 2.073.132 se describe un procedimiento para la producción de microcápsulas mediante la polimerización de un precondensado de melamina-formaldehído en presencia de un polímero en un medio acuoso en el que está dispersado el material de núcleo. El procedimiento comprende esencialmente las etapas de

- establecer un medio acuoso a pH ácido que contiene tanto un precondensado de melamina-formaldehído como un polímero
- establecer una dispersión sustancialmente estable de material de núcleo en el medio acuoso y
- condensar el precondensado para producir un condensado que se separa de la solución y envuelve el material de núcleo para producir microcápsulas.

45 GB-A 2.073.132 enseña que con ciertos precondensados disponibles comercialmente, pero no todos ellos, es necesario condensar el precondensado parcialmente en presencia de polímero como una fase preliminar del procedimiento para producir una especie estabilizante de la dispersión. Apunta que los precondensados que proporcionan una especie estabilizante de la dispersión sin la necesidad de condensación parcial preliminar tienen un punto hidrófobo por encima de 90°C. El material de núcleo puede añadirse a y dispersarse inmediatamente en una mezcla de tales precondensados de alto punto hidrófobo bajo condiciones ácidas sin la necesidad de una etapa de condensación parcial preliminar. En contraste, los precondensados con un punto hidrófobo inferior, por ejemplo, en la región de 40-50°C, requieren condensación parcial en presencia de polímero antes de la adición del material de núcleo.

En GB-A 2.073.132, la gama de polímeros preferidos adecuados para este propósito es relativamente grande, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), gelatina, copolímeros de etileno/anhídrido maleico, copolímeros de ácido acrílico/acrilamida, almidón y derivados de almidón, derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa o hidroxietilcelulosa, alginatos, poliuretanos y poli(óxido de etileno).

- 5 US 4.105.823 describe un método para encapsular un material finamente dividido para producir microcápsulas, y que comprende entre otras las etapas de proporcionar una dispersión de dicho material en un medio acuoso que contiene un precondensado de urea-formaldehído soluble en agua, un precondensado de melamina-formaldehído soluble en agua y un polímero soluble en agua. Sin embargo, este sistema necesita un segundo precondensado, urea-formaldehído.
- 10 US 4.898.696 divulga y reivindica un procedimiento para preparar microcápsulas que tienen paredes de las cápsulas de condensado de melamina-formaldehído, un material hidrófobo que ha de encapsularse tal como líquidos o un formador de color y 1 - 5,5% en peso basado en la fase acuosa de un alto polímero soluble en agua que contiene grupos fuertemente ácidos, tal como un homopolímero o copolímero que contiene sulfo de (met)acrilatos correspondientes. Como los ejemplos comparativos dados, que usan poli(ácido acrílico) como un alto polímero
- 15 soluble en agua, muestran propiedades inferiores, la enseñanza de esta patente es entonces que los polímeros que contienen sulfo son una característica esencial para el éxito del procedimiento reivindicado. Estas mismas consideraciones se aplican a US 4.406.816.

Por lo tanto, el objeto de esta invención era proporcionar un procedimiento en el que pudieran prepararse microcápsulas al condensar un precondensado de melamina-formaldehído y/o sus éteres metílicos que tienen un

20 punto hidrófobo de menos de 90°C en una dispersión acuosa de un material de núcleo sustancialmente insoluble en agua, en presencia de un copolímero de ácido acrílico/acrilamida bajo condiciones ácidas, sin la necesidad de una etapa inicial que implicara la condensación parcial del precondensado y el copolímero.

De acuerdo con esto, se encontró un procedimiento mejorado para la preparación de microcápsulas que consisten en un material de pared y un material de núcleo al condensar un precondensado de melamina-formaldehído y/o sus

25 éteres metílicos en una dispersión acuosa de un material de núcleo insoluble en agua y en presencia de un copolímero de ácido acrílico/acrilamida a pH ácido y a una temperatura en el intervalo de 20° a 100°C, y endurecer posteriormente el precondensado de melamina-formaldehído para formar las paredes de las microcápsulas a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, en el que el material de núcleo se dispersa en la solución de precondensado/copolímero sin condensación parcial inicial del precondensado y el copolímero y en el que el punto

30 hidrófobo del precondensado y/o sus ésteres metílicos es menor de 90°C.

En la presente invención, el precondensado de melamina-formaldehído y/o sus éteres metílicos pueden mezclarse convenientemente con el copolímero de ácido acrílico/acrilamida, el pH se ajusta hasta 3,0-5,5 y el material de núcleo habitualmente se añade y se dispersa con un agitador u homogeneizador de alta velocidad. Alternativamente, el precondensado de melamina-formaldehído y/o sus éteres metílicos y el copolímero de ácido acrílico/acrilamida

35 pueden añadirse bien individualmente o precombinados con el material de núcleo.

La dispersión del material de núcleo se continúa generalmente hasta que se han formado las microcápsulas.

Normalmente, las microcápsulas se forman en de 30 a 90 minutos, preferiblemente en una hora.

En una realización preferida de esta invención, la dispersión acuosa se mezcla bajo agitación vigorosa hasta que se forman las microcápsulas y subsiguientemente se agita de modos convencionales mientras se está completando el

40 endurecimiento de la pared de la cápsula.

Agitadores convencionales adecuados pueden ser, por ejemplo, del tipo de ancla, propulsor o impulsor. Como norma, el endurecimiento del material de pared se efectúa elevando la temperatura de la dispersión hasta un intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente de 70 a 90 °C y lo más preferiblemente de 70 a 80°C.

En otra realización preferida de esta invención, después del endurecimiento, el exceso de formaldehído en la dispersión de microcápsulas se retira mediante la adición de una sustancia que reacciona de forma sustancialmente

45 cuantitativa con formaldehído. Tales sustancias pueden ser, p. ej., urea, imidazolidin-2-ona, tetrahidro-2-pirimidona, melamina, dietanolamina, amoníaco, acetilacetona o sulfito sódico.

La presente invención produce habitualmente microcápsulas que son sustancialmente esféricas y con diámetros de menos de 1 micra a aproximadamente 100 micras. Para aplicaciones a papeles libres de carbono habitualmente se

50 elige un intervalo de 1 a 10, preferiblemente de 3 a 8, más preferiblemente de 4 a 6 micras. Generalmente, el tamaño de las cápsulas puede controlarse hasta una cierta extensión mediante la velocidad de rotación del dispositivo de dispersión, la concentración del copolímero de ácido acrílico/acrilamida usado y la viscosidad de la fase acuosa.

El control de la formación de cápsulas y el tamaño de las cápsulas puede alcanzarse a través de observación al microscopio. Las gotículas de aceite no encapsulado sufren coalescencia rápidamente sobre un portaobjetos de microscopio mientras que las gotículas encapsuladas permanecen estables.

5 Los precondensados de melamina-formaldehído y/o sus éteres metílicos adecuados tienen preferiblemente una relación de melamina a formaldehído de 1:1,5 a 1:6, preferiblemente de 1:3 a 1:6. Estos precondensados son habitualmente compuestos de N-metilolmelamina y sus éteres metílicos y son miscibles en agua en todas las proporciones. Los precondensados tienen un punto hidrófobo (la temperatura a la que una solución acuosa al 5% del precondensado empieza a separarse de la solución al calentar gradualmente desde el frío) de menos de 90°C, preferiblemente de 40°C a 70°C.

10 Los copolímeros de ácido acrílico/acrilamida adecuados se producen habitualmente a partir de una mezcla de monómeros de ácido acrílico y acrilamida en la que el contenido de ácido acrílico se elige en el intervalo de 30 a 70%, preferiblemente de 40 a 60% en peso.

La relación en peso de copolímero a precondensado usada en el presente procedimiento está generalmente en el intervalo de 0,05:1 a 20:1, preferiblemente en el intervalo de 0,1:1 a 10:1.

15 Para ajustar el pH pueden usarse compuestos ácidos habituales tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Como norma, el punto de adición del ácido no es crítico y, por ejemplo, puede añadirse después de que el precondensado y el polímero se hayan mezclado entre sí y bien antes o bien después de la adición subsiguiente del material de núcleo. Alternativamente, el ácido puede añadirse después de la adición de los componentes solubles en agua al material de núcleo. El pH para la reacción de condensación está  
20 generalmente en el intervalo de 3 a 5,5, preferiblemente en el intervalo de 3,5 a 4,5.

25 El material de núcleo comprende habitualmente líquidos inmiscibles con agua o líquidos sustancialmente insolubles en agua. Tales líquidos incluyen, por ejemplo, naftalenos alquilados, bifenilos alquilados, fenilalilmetanos, diarilmetanos, derivados de dibencilbenceno, bencenos alquilados, terfenilos parcialmente hidrogenados, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, aceites naturales tales como aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de soja, aceite de coco, diésteres de ácidos adípico, sebácico y azelaico, ésteres de trimetilolpropano y ésteres de ácidos grasos tales como oleato de metilo y sus mezclas. Además, puede incluirse un diluyente en el material de núcleo. Ejemplos de diluyentes incluyen hidrocarburos alifáticos, querosenos y aceites nafténicos y sus mezclas.

30 En una realización preferida de esta invención el material de núcleo comprende un líquido inmisible con agua o sustancialmente insoluble en agua que contiene en el mismo un material cromogénico disuelto. Preferiblemente, tal material cromogénico es un formador de color si las microcápsulas van a usarse en sistemas copiadore  
35 piezosensibles. Ejemplos de formadores de color incluyen derivados de fluorano, derivados de ftalida, derivados de carbazol, derivados de benzoxazina, derivados de espiropirano y derivados de quinazolina, cada uno de los cuales está cubierto extensamente en la bibliografía de patentes. Los formadores de color pueden usarse individualmente o, más comúnmente, se emplean mezclas de formadores de color. Típicamente, los formadores de color se combinan entre sí para producir una imagen bien azul o bien negra, pero también son posibles otros tonos.

En una realización preferida, el formador de color o la mezcla de formadores de color se disuelve en el material de núcleo antes de que se añada a la mezcla de reacción.

La cantidad de formador de color en el material de núcleo está normalmente en el intervalo de 1 a 10% en peso, preferiblemente en el intervalo de 3 a 8% en peso basado en la cantidad total de material de núcleo.

40 Otra realización preferida de esta invención trata de microcápsulas preparadas según el procedimiento de la invención, papel revestido con las microcápsulas de la invención y material de registro piezosensible que comprende las microcápsulas de la invención.

45 Las microcápsulas de esta invención se producen mediante un procedimiento simplificado y más rápido con una distribución de tamaños más estrecha e impermeabilidad de las paredes mejorada en comparación con las preparadas según el procedimiento descrito en GB-A 2.073.132. Además, la presente invención puede llevarse a cabo como un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo.

## Ejemplos

50 **Ejemplo 1:** A un recipiente de 1 litro se añade con agitación suave (500 -1.000 rpm) una solución que comprende 25,0 g de copolímero acrílico/de acrilamida (Ciba®ALCAPSOL® 144, una solución acuosa al 20% en peso, contenido de ácido acrílico de la mezcla de monómeros: 43% en peso) disueltos en agua (75,0 g) y una solución que comprende 21,5 g de un precondensado de melamina-formaldehído metilado ('Beetle' Resin PT336, una solución acuosa al 70% en peso, relación de unidades de formaldehído:unidades de melamina = 5,8:1, punto hidrófobo de 40

a 50°C) disueltos en agua (70,0 g). A continuación, la velocidad del agitador se eleva hasta 6.000 rpm para producir una mezclado intensiva y se añade una solución que comprende 5,0 g de una mezcla de formadores de color (Ciba®PERGASCRIP®Black I-R, Ciba®PERGASCRIP®Green I-2GN, Ciba®PERGASCRIP®Blue I-2RN, Ciba®PERGASCRIP® Blue S-RB P y Ciba®PERGASCRIP®Orange I-G) disueltos en 95 g de una mezcla que comprende 70 partes en peso de diisopropilnaftaleno (KMC oil suministrado por Rütgers Kureha Solvents GmbH) y 30 partes en peso de hidrocarburos desaromatizados (Exxsol™ D 100 suministrado por Exxon Mobil Chemical, intervalo de punto de ebullición de 235 a 270°C). A continuación, se añaden aproximadamente 6 ml de ácido fórmico (solución acuosa al 10% en peso) para alcanzar un pH de 4,3. La mezclado intensiva se continúa mientras la temperatura de la mezcla se mantiene a aproximadamente 30°C. Después de aproximadamente una hora, se ha formado una dispersión estable de cápsulas. A continuación, la dispersión se agita suavemente (de 500 a 1.000 rpm) durante una hora a aproximadamente 30°C.

Para endurecer las cápsulas, la temperatura de la dispersión se eleva hasta 75°C y se mantiene a esta temperatura durante 1½ horas. Después del endurecimiento, la temperatura se reduce hasta aproximadamente 25°C. La dispersión de microcápsulas se neutraliza a continuación mediante la adición de dietanolamina (solución acuosa al 50%, aprox. 3 ml) seguido por una solución acuosa de amoníaco concentrado (aprox. 4 ml).

**Ejemplo 2:** A un recipiente de 1 litro se añade con agitación suave (de 500 a 1.000 rpm) una solución que comprende una mezcla de formadores de color (5,0 g, como en el ej. 1) disueltos en 95 g de una mezcla que comprende 70 partes en peso de diisopropilnaftaleno y 30 partes en peso de hidrocarburos desaromatizados. A continuación, la velocidad del agitador se eleva hasta 6.000 rpm para producir una mezclado intensiva y posteriormente se añaden sucesivamente soluciones que comprenden copolímero acrílico/de acrilamida (Ciba®ALCAPSOL® 144, como en el ej. 1) (25,0 g) disuelto en agua (75,0 g) y un precondensado de melamina-formaldehído ('Beetle' Resin PT336, como en el ej. 1) (21,5 g) disuelto en agua (70,0 g). Se añaden a continuación aproximadamente 6 ml de ácido fórmico (solución acuosa al 10% en peso) para alcanzar un pH de 4,3. La agitación intensiva se continúa mientras la temperatura de la mezcla se mantiene a aproximadamente 30°C. Después de aproximadamente una hora, se ha formado una dispersión estable de cápsulas. A continuación, la dispersión se agita suavemente (de 500 a 1.000 rpm) durante una hora a aproximadamente 30°C.

Para endurecer las cápsulas, la temperatura de la dispersión se eleva hasta 75°C y se mantiene a esta temperatura durante 1½ horas. Después del endurecimiento, la temperatura se reduce hasta aproximadamente 25°C. La dispersión de microcápsulas se neutraliza a continuación mediante la adición de dietanolamina (solución acuosa al 50%, aprox. 3 ml) seguido por una solución acuosa de amoníaco concentrado (aprox. 4 ml).

**Ejemplo Comparativo 1:** A un recipiente de 1 litro se añaden con agitación suave (de 500 a 1.000 rpm) una solución que comprende copolímero de ácido acrílico/acrilamida (Ciba®ALCAPSOL® 144, como en el ej. 1) (25,0 g) disuelto en agua (75,0 g) y una solución que comprende un precondensado de melamina-formaldehído ('Beetle' Resin PT336, como en el ej. 1) (21,5 g) disuelto en agua (70,0 g). Se añade ácido fórmico (solución acuosa al 10% en peso, aproximadamente 6 ml) para alcanzar un pH de 4,3 y la mezcla se agita durante 1¼ horas a aproximadamente 30°C. A continuación, la velocidad del agitador se eleva hasta 6.000 rpm para producir una mezclado intensiva y se añade una solución que comprende formadores de color (5,0 g) disueltos en 95 g de una mezcla que comprende 70 partes en peso de diisopropilnaftaleno y 30 partes en peso de hidrocarburos desaromatizados (como en el ej. 1). La agitación se continúa hasta que se ha formado una dispersión de microcápsulas (aprox. 1 hora). Después de este tiempo, la dispersión de cápsulas se agita suavemente durante 1 hora. La temperatura de la dispersión se eleva hasta 75°C y se mantiene a esta temperatura durante 1½ horas. Después del endurecimiento, la temperatura se reduce hasta aproximadamente 25°C. La dispersión de microcápsulas se neutraliza a continuación mediante la adición de dietanolamina (solución acuosa al 50%, aprox. 3 ml) seguido por una solución acuosa de amoníaco concentrado (aprox. 4 ml).

**Ejemplo 3:** Muestras de las dispersiones de microcápsulas preparadas anteriormente se analizan cualitativamente al microscopio y adicionalmente se miden las distribuciones de tamaños con un Analizador del Tamaño de las Partículas Coulter LS 230 (Tabla 1).

Al microscopio, las microcápsulas preparadas según la invención (ejemplos 1 y 2) y el ejemplo comparativo 1 son cápsulas individuales, de conformación sustancialmente esférica sin agregados presentes.

50

Tabla 1

Microcápsulas	media (µm)	mediana (µm)	moda (µm)
Ej. 1	5,7	3,9	3,7
Ej. 2	4,9	4,5	4,9
Ej. Comp. 1	9,9	10,1	12,4

5 Las variables apuntadas son el diámetro medio de las cápsulas, la mediana (diámetro de las cápsulas en el que la mitad de la distribución es mayor y la mitad es menor) y la moda (diámetro de las cápsulas para el tamaño de las partículas más frecuente). Las microcápsulas preparadas según la invención (ejemplos 1 y 2) tienen una mediana inferior y una distribución de tamaños más estrecha en comparación con las microcápsulas del ejemplo comparativo 1. El tamaño mediano de las microcápsulas de los ejemplos 1 y 2 y su distribución de tamaños estrecha son particularmente adecuados para la producción de materiales de registro piezosensibles.

10 Ejemplo 4: La dispersión de microcápsulas se diluye 1:1 con agua y una capa delgada se aplica con una barra de revestimiento de laboratorio sobre una hoja de CF comercial. El papel se seca a temperatura ambiente durante una hora. A continuación, se examina con respecto a signos de coloración indicativos de la presencia de aceite de las cápsulas libre. Los resultados (Tabla 2) se determinan como sigue:

1. Sin manchas coloreadas
2. Unas pocas manchas coloreadas
- 15 3. Muchas manchas coloreadas
4. Decoloración uniforme
5. Decoloración uniforme intensa

Tabla 2

Papel CF revestido producido con microcápsulas del	Valoración
Ejemplo 1	1
Ejemplo 2	1
Ejemplo comparativo 1	5

20 Los papeles CF revestidos con microcápsulas de la invención (ejemplos 1 y 2) no muestran signos de decoloración ni siquiera manchas de color, indicando un alto grado de encapsulación. En contraste, los papeles CF revestidos con microcápsulas del ejemplo comparativo 1 muestran una decoloración pronunciada indicando una encapsulación incompleta. Además de ser adecuadas para la producción de papeles CB, las microcápsulas de la invención también son adecuadas para el uso en papeles autónomos, en los que los formadores de color y el material de desarrollo del color encapsulados se aplican a la misma superficie de una hoja.

25

**Ejemplo 5:** Una composición de revestimiento se prepara como sigue:

	Partes en peso
Dispersión de microcápsulas	64,0
Espaciador <sup>(1)</sup>	10,2

(continuación)

Partes en peso

Dispersión de látex al 50% <sup>(2)</sup>	10,2
Agua	156,0

(1) Arboce<sup>®</sup> BE 600/30, un espaciador de fibras de celulosa de longitud promedio 30 micras y grosor promedio 18 micras suministrado por Rettenmaier & Söhne GmbH

(2) Dow Latex DL 950, un copolímero de estireno-butadieno carboxilado suministrado por Dow Chemical Company Ltd.

5 La composición anterior se aplica con un peso de revestimiento de aproximadamente 5 g/m<sup>2</sup> a un papel de base. Después del secado, la blancura de la hoja de CB resultante se mide con un espectrofotómetro Gretag SPM 50. A continuación, se mide la blancura después de madurar la hoja durante 24 h / 110°C (Tabla 3).

Tabla 3

CB producido con microcápsulas del	blancura inicial (CIE)	blancura (CIE) después de 24 h /110°C
Ejemplo 1	90,1	75,1
Ejemplo 2	90,4	77,7
Ej. comparativo 1	84,9	70,3

10 Las hojas de CB preparadas con microcápsulas de la presente invención (Ejemplos 1 y 2) tienen mejores blancura inicial y blancura después de la maduración que en el ejemplo comparativo 1.

**Ejemplo 6:** Una hoja de CB preparada como en el Ejemplo 5 se coloca con la cara revestida hacia abajo sobre una hoja de papel CF comercial con la cara revestida hacia arriba. A continuación se realiza una impresión de CB a CF usando una impresora matricial de puntos. La intensidad de la imagen producida sobre la hoja de CF se mide después de 2 minutos, 1 hora y 24 horas (Tabla 4).

15

Tabla 4

CB producido con microcápsulas del	intensidad de imagen después de 2 minutos	intensidad de imagen después de 1 hora	intensidad de imagen después de 24 horas
Ejemplo 1	0,68	0,73	0,76
Ejemplo 2	0,70	0,72	0,77
Ej. comparativo 1	0,55	0,58	0,65

Las hojas de CB preparadas con microcápsulas de la presente invención (Ejemplos 1 y 2) producían imágenes más intensas sobre papel CF que el ejemplo comparativo 1.

20 **Ejemplo 7:** Una hoja de CB preparada como en el ejemplo 5 anteriormente se corta en dos tiras, una de las cuales se almacena a temperatura ambiente, la otra se pone en un horno a 110°C durante 24 h. A continuación, las dos tiras se ponen con la cara revestida hacia abajo sobre tiras de papel CF comercial con la cara revestida hacia arriba. A continuación se realizan impresiones de CB a CF usando una impresora matricial de puntos. La intensidad de la imagen producida sobre las hojas CF se mide después de 2 minutos, 1 hora y 24 horas con un espectrofotómetro

Gretag SPM 50. Los resultados (Tabla 5) se expresan como el % de imagen restante después de la maduración, es decir

$$\text{Imagen restante} = I_a / I_i \times 100\%$$

Donde  $I_a$  es la intensidad de imagen después de la maduración e  $I_i$  es la intensidad de imagen sin maduración.

5

Tabla 5

CB producido con microcápsulas del	imagen restante (impresa después de 2 minutos)	imagen restante (impresa después de 1 hora)	imagen restante (impresa después de 24 horas)
Ejemplo 1	94%	94%	92%
Ejemplo 2	93%	97%	94%
Ej. comparativo 1	29%	29%	28%

Después de la maduración, las hojas de CB preparadas con microcápsulas de la presente invención (ejemplos 1 y 2) muestran menos intensidad de imagen cuando se imprimen sobre papel CF que el ejemplo comparativo 1, indicando así una impermeabilidad de las paredes superior.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de microcápsulas que consisten en un material de pared y un material de núcleo que consiste en las etapas de condensar un precondensado de melamina-formaldehído y/o sus éteres metílicos en una dispersión acuosa de un material de núcleo insoluble en agua y en presencia de un copolímero de ácido acrílico/acrilamida a pH ácido y a una temperatura en el intervalo de 20° a 100°C, y endurecer posteriormente el precondensado de melamina-formaldehído para formar las paredes de las microcápsulas a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C,
- 10 en el que el material de núcleo se dispersa en la solución de precondensado/copolímero sin condensación parcial inicial del precondensado y el copolímero y en el que el punto hidrófobo del precondensado y/o sus ésteres metílicos es menor de 90°C.
- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la dispersión acuosa se mezcla bajo agitación vigorosa hasta que se forman las microcápsulas y se agita posteriormente de modos convencionales mientras se endurece la pared de las cápsulas.
3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, en el que después del endurecimiento, el exceso de formaldehído en la dispersión de microcápsulas se retira mediante la adición de una sustancia que reacciona de forma sustancialmente cuantitativa con formaldehído.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de núcleo comprende un líquido inmiscible con agua o sustancialmente insoluble en agua que contiene en el mismo un material cromogénico disuelto.
5. Microcápsulas preparadas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4.
- 20 6. Papel revestido con microcápsulas preparadas según las reivindicaciones 1 a 4.
7. Material de registro piezosensible que comprende las microcápsulas producidas según las reivindicaciones 1 a 4.